

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-230108

(43)Date of publication of application : 24.08.2001

(51)Int.Cl.

H01F 1/053  
C22C 38/00  
C23C 22/00  
C23C 22/78  
H01F 41/02

(21)Application number : 2000-036083

(71)Applicant :

SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 15.02.2000

(72)Inventor :

HAMADA RYUJI  
MINOWA TAKEHISA

## (54) METHOD OF MANUFACTURING CORROSION-RESISTANT RARE EARTH MAGNET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a corrosion-resistant high-performance rare earth permanent magnet at a low cost.

SOLUTION: Fine powder of one metal selected out of Al, Mg, Ca, Zn, Si, Mn and alloy thereof and an oxide of one or more elements selected out of Si, Mn, Zn, Mo, Cr, and P are compounded into a composite, the composite is formed into a corrosion-resistant film, and the film is provided on the pretreated surface of a rare earth permanent magnet of R-T-M-B (R is, at least, a rare earth element including Y, T denotes Fe of Fe and Co, and M is at least one element selected out of Ti, Nb, Al, V, Mn, Sn, Ca, Mg, Pb, Sb, Zn, Si, Zr, Cr, Ni, Cu, Ga, Mo, W, and Ta, and the contents of the elements are represented as follows: 5 wt.% $\leq$ R $\leq$ 40 wt.%, 50 wt.% $\leq$ T $\leq$  90 wt.%, 0.1 wt.% $\leq$ M $\leq$ 8 wt.%, and 0.2 wt.% $\leq$ B $\leq$ 80 wt.%).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-230108

(P2001-230108A)

(43)公開日 平成13年8月24日(2001.8.24)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
H 0 1 F 1/053		C 2 2 C 38/00	3 0 3 D 4 K 0 2 6
C 2 2 C 38/00	3 0 3	C 2 3 C 22/00	Z 5 E 0 4 0
C 2 3 C 22/00		22/78	5 E 0 6 2
22/78		H 0 1 F 41/02	G
H 0 1 F 41/02		1/04	H
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)			

(21)出願番号 特願2000-36083(P2000-36083)

(22)出願日 平成12年2月15日(2000.2.15)

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 浜田 隆二

福井県武生市北府2-1-5 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内

(72)発明者 美濃輪 武久

福井県武生市北府2-1-5 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内

(74)代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐食性希土類磁石の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【解決手段】 R-T-M-B (RはYを含む希土類元素の少なくとも一種、TはFe又はFe及びCo、MはTi, Nb, Al, V, Mn, Sn, Ca, Mg, Pb, Sb, Zn, Si, Zr, Cr, Ni, Cu, Ga, Mo, W, Taから選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞれ $5\text{wt}\% \leq R \leq 40\text{wt}\%$ 、 $50\text{wt}\% \leq T \leq 90\text{wt}\%$ 、 $0.1\text{wt}\% \leq M \leq 8\text{wt}\%$ 、 $0.2\text{wt}\% \leq B \leq 8\text{wt}\%$ ) で表記される希土類永久磁石の表面に、前処理を施した後、Al, Mg, Ca, Zn, Si, Mn及びこれらの合金の中から選ばれる金属の微粉末と、Si, Mn, Zn, Mo, Cr, Pから選ばれる元素の酸化物を複合して形成される耐食性皮膜を付与する。

【効果】 耐食性高性能希土類永久磁石を安価に提供することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $R-T-M-B$  ( $R$ は $Y$ を含む希土類元素の少なくとも一種、 $T$ は $Fe$ 又は $Fe$ 及び $Co$ 、 $M$ は $Ti$ 、 $Nb$ 、 $Al$ 、 $V$ 、 $Mn$ 、 $Sn$ 、 $Ca$ 、 $Mg$ 、 $Pb$ 、 $Sb$ 、 $Zn$ 、 $Si$ 、 $Zr$ 、 $Cr$ 、 $Ni$ 、 $Cu$ 、 $Ga$ 、 $Mo$ 、 $W$ 、 $Ta$ から選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞれ $5wt\% \leq R \leq 40wt\%$ 、 $50wt\% \leq T \leq 90wt\%$ 、 $0.1wt\% \leq M \leq 8wt\%$ 、 $0.2wt\% \leq B \leq 8wt\%$ ) で表記される希土類永久磁石の表面に、前処理を施した後、 $Al$ 、 $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Zn$ 、 $Si$ 、 $Mn$ 及びこれらの合金の中から選ばれる少なくとも一種の金属の微粉末と、 $Si$ 、 $Mn$ 、 $Zn$ 、 $Mo$ 、 $Cr$ 、 $P$ から選ばれる少なくとも一種以上の元素の酸化物を複合して形成される耐食性皮膜を付与したことを特徴とする耐食性希土類磁石の製造方法。

【請求項2】 請求項1において、希土類永久磁石が、 $R-T-M-B$  ( $R$ は $Y$ を含む希土類元素の少なくとも一種、 $T$ は $Fe$ 又は $Fe$ 及び $Co$ 、 $M$ は $Ti$ 、 $Nb$ 、 $Al$ 、 $V$ 、 $Mn$ 、 $Sn$ 、 $Ca$ 、 $Mg$ 、 $Pb$ 、 $Sb$ 、 $Zn$ 、 $Si$ 、 $Zr$ 、 $Cr$ 、 $Ni$ 、 $Cu$ 、 $Ga$ 、 $Mo$ 、 $W$ 、 $Ta$ から選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞれ $5wt\% \leq R \leq 40wt\%$ 、 $50wt\% \leq T \leq 90wt\%$ 、 $0.1wt\% \leq M \leq 8wt\%$ 、 $0.2wt\% \leq B \leq 8wt\%$ ) で表記される合金1と、 $R-Fe-Co-M-B$  ( $R$ 及び $M$ は上記と同じであって、各元素の含有量が $30wt\% \leq R \leq 90wt\%$ 、 $0wt\% \leq Fe \leq 50wt\%$ 、 $5wt\% \leq Co \leq 70wt\%$ 、 $0wt\% \leq M \leq 8wt\%$ 、 $0wt\% \leq B \leq 2wt\%$ ) で表記される合金2を混合し、製造されたものである耐食性希土類磁石の製造方法。

【請求項3】 上記永久磁石の表面を前処理として、酸洗浄、アルカリ処理、プラスト処理から選択される処理を施した後、上記耐食性皮膜を付与するようにした請求項1又は2記載の耐食性希土類磁石の製造方法。

【請求項4】 耐食性皮膜の平均厚みが $1 \sim 40 \mu m$ である請求項1、2又は3記載の耐食性希土類磁石の製造方法。

【請求項5】 耐食性皮膜を構成する金属粉末がフレーク状微粉末で、形状が平均長径で $0.1 \sim 15 \mu m$ 、平均厚さで $0.01 \sim 5 \mu m$ 、アスペクト比(平均長径/平均厚さ)が2以上であるものであって、皮膜内におけるフレーク状微粉末の含有割合が $70wt\%$ 以上である請求項1乃至4のいずれか1項記載の耐食性希土類磁石の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高耐食性を有する耐食性希土類磁石の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 希土類永久磁石は、その優れた磁気特性のため各種電気製品やコンピュータの周辺機器等、幅広い分野で多用されており、重要な電気、電子材料である。特に $Nd-Fe-B$ 系永久磁石は、 $Sm-Co$ 系永久磁石に比べて主要元素である $Nd$ が $Sm$ より豊富に存在すること、 $Co$ を多量に使用しないことから原材料費が安価であり、磁気特性も $Sm-Co$ 系永久磁石をはるかにしのぐ極めて優れた永久磁石である。このため、近年ますます $Nd-Fe-B$ 系永久磁石の使用量は増大し、用途も広がりつつある。

【0003】 磁気特性向上のための開発研究は $Nd-Fe-B$ 系永久磁石の発明以来精力的に行われているが、その1つとして、2種類の組成の異なる合金粉末を混合、焼結して高性能 $Nd$ 磁石を製造する、いわゆる2合金法がある。特許第2853838号、特許第2853839号、特開平5-21218号、特開平5-21219号、特開平5-74618号、特開平5-182814号公報には、磁性体構成相の種類、特性等を考慮して2種類の合金の組成を決定し、これらを組み合わせることにより、高残留磁束密度と高保磁力、更に高エネルギー積を有するバランスのとれた高性能 $Nd$ 磁石を製造する方法が提案されている。

【0004】 しかし、 $Nd-Fe-B$ 系永久磁石は、主成分として希土類元素及び鉄を含有するため、湿度をおびた空气中で短時間の内に容易に酸化するという欠点を持っている。このため、磁気回路に組み込んだ場合には、これらの酸化により磁気回路の出力が低下したり、錆が機器周辺を汚染する問題がある。前記の特許公報及び公開特許公報で提案されている2合金法で作成された $Nd-Fe-B$ 系永久磁石は、 $Co$ を含んだ組成を有するため、耐食性はある程度向上しているが、それでも用途によっては不十分である。

【0005】 特に、最近では自動車用モータやエレベータ用モータなどのモータ類にも $Nd-Fe-B$ 系永久磁石が使われはじめているが、これらは高温かつ湿潤な環境での使用を余儀なくされる。また、塩分を含んだ湿気に曝されることも想定しなくてはならず、より高い耐食性を低コストで実現することが要求されている。更に、これらのモータ類は、その製造工程において、短時間ではあるが磁石が $300^\circ C$ 以上に加熱されることがあり、このような場合には耐熱性も併せて要求される。

【0006】  $Nd-Fe-B$ 系永久磁石の耐食性を改善するため、多くの場合、樹脂塗装、 $Al$ イオンプレーティング、 $Ni$ メッキ等の各種表面処理が施されるが、上記のような厳しい条件にこれらの表面処理で対応することは現段階の技術では難しい。例えば、樹脂塗装は耐食性が不足する上、耐熱性がない。 $Ni$ メッキにはピンホールがわずかながら存在するため、塩分を含んだ湿気中では錆が発生する。イオンプレーティングは耐熱性、耐

食性は概ね良好であるが、大掛かりな装置を必要とし、低コストを実現するのは困難である、などの問題がある。

【0007】本発明は、上記事情に鑑み、高性能で、かつ上記のような過酷な条件での使用に耐える希土類永久磁石を提供するためになされたもので、高性能希土類永久磁石の表面に、前処理を施した後、耐食性、耐熱性を有する皮膜を密着性よく付与した、耐食性高性能希土類磁石の製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、高性能でかつ耐食性を有するNd-Fe-B系永久磁石について鋭意検討した結果、R-T-M-B (RはYを含む希土類元素の少なくとも一種、TはFe又はFe及びCo、MはTi、Nb、Al、V、Mn、Sn、Ca、Mg、Pb、Sb、Zn、Si、Zr、Cr、Ni、Cu、Ga、Mo、W、Taから選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞれ5wt% $\leq$ R $\leq$ 40wt%、50wt% $\leq$ T $\leq$ 90wt%、0.1wt% $\leq$ M $\leq$ 8wt%、0.2wt% $\leq$ B $\leq$ 8wt%)で表記される合金、特に該合金1と、R-Fe-Co-M-B (R及びMは上記と同様であり、各元素の含有量が30wt% $\leq$ R $\leq$ 90wt%、0wt% $\leq$ Fe $\leq$ 50wt%、5wt% $\leq$ Co $\leq$ 70wt%、0wt% $\leq$ M $\leq$ 8wt%、0wt% $\leq$ B $\leq$ 2wt%)で表記される合金2とを混合し、製造される希土類永久磁石の表面に、好ましくは前処理を施した後、Al、Mg、Ca、Zn、Si、Mn及びこれらの合金の中から選ばれる少なくとも一種の金属の微粉末と、Si、Mn、Zn、Mo、Cr、Pから選ばれる少なくとも一種以上の元素の酸化物を複合して形成される皮膜を密着性よく付与することにより、耐食性、耐熱性に優れた希土類磁石を提供できることを知見し、諸条件を確立して本発明を完成させた。

【0009】即ち、本発明は、(1) R-T-M-B

(RはYを含む希土類元素の少なくとも一種、TはFe又はFe及びCo、MはTi、Nb、Al、V、Mn、Sn、Ca、Mg、Pb、Sb、Zn、Si、Zr、Cr、Ni、Cu、Ga、Mo、W、Taから選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞれ5wt% $\leq$ R $\leq$ 40wt%、50wt% $\leq$ T $\leq$ 90wt%、0.1wt% $\leq$ M $\leq$ 8wt%、0.2wt% $\leq$ B $\leq$ 8wt%)で表記される希土類永久磁石の表面に、前処理を施した後、Al、Mg、Ca、Zn、Si、Mn及びこれらの合金の中から選ばれる少なくとも一種の金属微粉末と、Si、Mn、Zn、Mo、Cr、Pから選ばれる少なくとも一種以上の元素の酸化物を複合して形成される耐食性皮膜を付与したことを特徴とする耐食性希土類磁石の製造方法、及び、(2)上記(1)の製造方法において、希土類永久磁石が、R-T-M-B (R

はYを含む希土類元素の少なくとも一種、TはFe又はFe及びCo、MはTi、Nb、Al、V、Mn、Sn、Ca、Mg、Pb、Sb、Zn、Si、Zr、Cr、Ni、Cu、Ga、Mo、W、Taから選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞれ5wt% $\leq$ R $\leq$ 40wt%、50wt% $\leq$ T $\leq$ 90wt%、0.1wt% $\leq$ M $\leq$ 8wt%、0.2wt% $\leq$ B $\leq$ 8wt%)で表記される合金1と、R-Fe-Co-M-B (R及びMは上記と同じであって、各元素の含有量が30wt% $\leq$ R $\leq$ 90wt%、0wt% $\leq$ Fe $\leq$ 50wt%、5wt% $\leq$ Co $\leq$ 70wt%、0wt% $\leq$ M $\leq$ 8wt%、0wt% $\leq$ B $\leq$ 2wt%)で表記される合金2とを混合し、製造されたものである耐食性希土類磁石の製造方法を提供する。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いられるNd-Fe-B系永久磁石を製造するにあたっては、R-T-M-B (RはYを含む希土類元素の少なくとも一種、TはFe又はFe及びCo、MはTi、Nb、Al、V、Mn、Sn、Ca、Mg、Pb、Sb、Zn、Si、Zr、Cr、Ni、Cu、Ga、Mo、W、Taから選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞれ5wt% $\leq$ R $\leq$ 40wt%、50wt% $\leq$ T $\leq$ 90wt%、0.1wt% $\leq$ M $\leq$ 8wt%、0.2wt% $\leq$ B $\leq$ 8wt%)で表記される希土類永久磁石、特にR-T-M-B (RはYを含む希土類元素の少なくとも一種、TはFe又はFe及びCo、MはTi、Nb、Al、V、Mn、Sn、Ca、Mg、Pb、Sb、Zn、Si、Zr、Cr、Ni、Cu、Ga、Mo、W、Taから選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞれ5wt% $\leq$ R $\leq$ 40wt%、50wt% $\leq$ T $\leq$ 90wt%、0.1wt% $\leq$ M $\leq$ 8wt%、0.2wt% $\leq$ B $\leq$ 8wt%)で表記される合金1と、R-Fe-Co-M-B (R及びMは上記と同じであって、各元素の含有量が30wt% $\leq$ R $\leq$ 90wt%、0wt% $\leq$ Fe $\leq$ 50wt%、5wt% $\leq$ Co $\leq$ 70wt%、0wt% $\leq$ M $\leq$ 8wt%、0wt% $\leq$ B $\leq$ 2wt%)で表記される合金2とを混合し、いわゆる2合金法で製造される希土類永久磁石を用意する。

【0011】ここで、合金1はR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B化合物相 (RはYを含む希土類元素の少なくとも一種)を主成分とし、焼結後は主としてNd磁石の主相になるものが好ましい。合金1は原料金属を真空又は不活性ガス、好ましくはAr雰囲気中で溶解して作成する。原料金属は純希土類元素、希土類合金、純鉄、フェロボロン、更にはこれらの合金等を使用するが、工業生産において不可避な各種不純物、代表的にはC、N、O、H、P、S等は含まれるものとする。得られた合金はR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の他に $\alpha$ Fe、Rリッチ相、Bリッチ相などが残る場合があるが、高性能Nd磁石の作成にあたっては合金1の中

の $R_2Fe_{14}B$ 相が多い方が望ましいので、必要に応じて溶体化処理を行う。その時の条件は真空又は $Ar$ 雰囲気下、 $700\sim 1,200^\circ C$ の温度で1時間以上熱処理すればよい。

【0012】一方、合金2は、 $R-Fe-Co-M-B$ （各元素の含有量が $30wt\% \leq R \leq 90wt\%$ 、 $0wt\% \leq Fe \leq 50wt\%$ 、 $5wt\% \leq Co \leq 70wt\%$ 、 $0wt\% \leq M \leq 8wt\%$ 、 $0wt\% \leq B \leq 2wt\%$ ）で表記され、更に $R$ として $Pr$ 、 $Dy$ 又は $Tb$ を必須とすることが好ましく、合金1と同じく原料金属を真空又は不活性ガス、好ましくは $Ar$ 雰囲気中で溶解して作成する。原料金属は純希土類元素、希土類合金、純鉄、フェロボロン、純コバルト、更にはこれらの合金等を使用するが、工業生産において不可避な各種不純物、代表的には $C$ 、 $N$ 、 $O$ 、 $H$ 、 $P$ 、 $S$ 等は含まれるものとする。この組成において得られた合金には、 $R_2T^{14}B$ 相（ $T^1$ は $Fe$ 、 $Co$ を主体とする遷移金属元素）、 $R$ リッチ相、並びに $RT^{24}L$ 相、 $RT^{23}$ 相、 $RT^{22}$ 相、 $R_2T^{27}B$ 相、 $RT^{25}$ 相（ $T^2$ は $Fe$ 、 $Co$ を主体とする遷移金属元素、同遷移金属及び $M$ のうち1種又は2種、 $L$ は $B$ 又は $B$ と $M$ ）等が出現する。これらの相の融点はいずれも $R_2Fe_{14}B$ 相の融点以下のため、合金2は、焼結温度において適度な粘度を持ち、粒の配向を乱さず粒界をクリーニングする液相成分となる。合金2は酸化し易い希土類元素を多く含む組成であるが、 $Co$ を用いることにより、酸化を抑制している。

【0013】上記で述べた合金1と合金2をそれぞれ別々に粉碎した後、それらの粉末を所定の比に混合する。粉碎は一般に粗粉碎、微粉碎と段階的に行われるが、混合はどの段階で行ってもよい。但し、2つの合金粉末はほぼ同じ平均粒径で均一に混合されることが好ましく、平均粒径は $0.5\sim 20\mu m$ の範囲がよい。 $0.5\mu m$ 未満では酸化され易く磁気特性が低下してしまうおそれがある。また、 $20\mu m$ を超えると焼結性が悪くなるおそれがある。

【0014】合金1と合金2の粉末の混合比は合金1が $70\sim 99wt\%$ 、合金2が $1\sim 30wt\%$ が好ましい。合金2が $1wt\%$ 未満だと液相成分が少なすぎて焼結密度が上がらず、十分な保磁力が得られない場合がある。合金2が $30wt\%$ を超えると焼結後の非磁性相の割合が大きすぎて残留磁束密度が小さくなるおそれがある。

【0015】混合された混合微粉は、磁場中成形プレスによって所定の形状に成形され、続いて焼結を行う。焼結は $900\sim 1,200^\circ C$ の温度範囲で真空又は $Ar$ 雰囲気下にて30分以上行い、焼結後、更に焼結温度以下の低温で30分以上時効熱処理することが好ましい。

【0016】本発明における $Nd-Fe-B$ 系永久磁石においては、粒界周辺部に $Pr$ 、 $Dy$ 及び／又は $Tb$ の濃度偏析を有するものがよい。これは液相成分の合金2

に含まれる $Pr$ 、 $Tb$ 、 $Dy$ が主相の中に完全に拡散せず、焼結後も粒界近傍に存在するためであるが、このことが磁石の保磁力をより向上させる効果を持っている。このため、同じ組成であってもより高い磁気特性を持つ磁石が製造できる。

【0017】本発明における $Nd-Fe-B$ 系永久磁石は、磁気特性が残留磁束密度 $B_r$ で $1.1T$ 以上、保磁力 $iH_c$ で $796kA/m$ 以上、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ で $239kJ/m^3$ 以上であることが好ましく、更に工業生産において不可避な不純物元素、代表的には $C$ 、 $N$ 、 $O$ 、 $H$ 、 $P$ 、 $S$ 等が含まれるが、その総和は $2wt\%$ 以下であることが望ましい。 $2wt\%$ を超えると永久磁石中の非磁性成分が多くなって残留磁束密度が小さくなるおそれがある。また、希土類元素がこれら不純物に消費されてしまい、焼結不良になり、保磁力が低くなるおそれがある。不純物の総和は低ければ低いほど残留磁束密度、保磁力共に高くなり好ましい。

【0018】本発明における $Nd-Fe-B$ 系永久磁石の焼結体密度は $7.2g/cc$ 以上が望ましい。 $7.2g/cc$ 未満では保磁力が十分に得られない場合がある。また、抗折力は $150MPa$ 以上、ビッカース硬さで $500$ 以上が望ましい。抗折力が $150MPa$ 未満、ビッカース硬さで $500$ 未満の永久磁石は、実際にモータなどで使用された時に破損するおそれがある。

【0019】本発明においては、上記希土類永久磁石の表面に、 $Al$ 、 $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Zn$ 、 $Si$ 、 $Mn$ 及びこれらの合金から選ばれる少なくとも一種の金属の微粉末と、 $Si$ 、 $Mn$ 、 $Zn$ 、 $Mo$ 、 $Cr$ 、 $P$ から選ばれる少なくとも一種の元素の酸化物とを複合して形成される耐食性皮膜を形成する。

【0020】ここで、上記金属微粉末としては、フレーク状微粉末であることが好ましく、その形状は、平均長径が $0.1\sim 15\mu m$ 、平均厚さが $0.01\sim 5\mu m$ であって、かつアスペクト比（平均長径／平均厚さ）が2以上のものが好ましい。より好ましくは、平均長径が $1\sim 10\mu m$ 、平均厚さが $0.1\sim 0.3\mu m$ であって、かつアスペクト比（平均長径／平均厚さ）が10以上のものである。平均長径が $0.1\mu m$ 未満では、フレーク状微粉末が素地に平行に積層せず、密着力が不足するおそれがある。平均長径が $15\mu m$ を超えると、加熱焼付けの時、蒸発した水分によりフレークが持ち上げられ、素地に平行に積層せず、その結果密着の悪い皮膜になってしまう場合がある。また、皮膜の寸法精度上、平均長径は $15\mu m$ 以下が望ましい。平均厚さが $0.01\mu m$ 未満のものは、フレークの製造段階でフレーク表面が酸化してしまい、膜が脆くなって耐食性が悪化し易い傾向となり、平均厚さが $5\mu m$ を超えると、前記分散水溶液中でのフレークの分散が悪くなって沈降し易くなり、処理液が不安定になって、その結果耐食性が悪くなるおそれがある。アスペクト比が2未満だとフレークが素地に

平行に積層しにくく密着不良になるおそれがある。アスペクト比の上限はないが、あまり大きいものはコスト的に高くなり、通常50以下である。

【0021】本発明で形成される皮膜において、上記金属微粉末、特にフレーク状微粉末の含有量は70wt%以上であり、より好ましくは75wt%以上である。70wt%未満では微粉末が少なすぎて、磁石素地を十分に被覆しきれないので耐食性が低下するおそれがある。また、Si、Mn、Zn、Mo、Cr、Pから選ばれる少なくとも一種の元素の酸化物は30wt%以下、より好ましくは25wt%以下(0を含まず)を添加することがよい。

【0022】本発明において、上記耐食性皮膜を形成する方法は、上記金属微粉末と上記酸化物との分散水溶液に上記永久磁石を浸漬、又は該水溶液を永久磁石に塗布する方法が採用し得るが、この場合、まず磁石の表面に前処理を施すことが好ましい。前処理としては、酸処理、アルカリ処理、プラスト処理の中から選ばれ、

(1) 酸洗浄、水洗、超音波洗浄、(2) アルカリ洗浄、水洗、(3) ショットブラスト等から選ばれる少なくとも一種の処理を行えばよい。(1) で使用する洗浄液としては、硝酸、塩酸、酢酸、クエン酸、蟻酸、硫酸、フッ化水素酸、過マンガン酸、しゅう酸、ヒドロキシ酢酸、燐酸の中から選ばれる少なくとも一種以上を合計で1~20wt%含む水溶液を用い、これを常温以上80℃以下の温度にして希土類磁石を浸漬する。酸洗浄を行うことにより、表面の酸化皮膜を除去することができ、前記皮膜の密着力を向上させる効果がある。(2) で用いることができるアルカリ洗浄液は、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、オルソケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、燐酸三ナトリウム、シアン化ナトリウム、キレート剤などの少なくとも一種以上を合計で5g/L以上200g/L以下含む水溶液であり、これを常温以上90℃以下の温度にして希土類磁石を浸漬すればよい。アルカリ洗浄は磁石表面に付着した油脂類の汚れを除去する効果があり、前記皮膜と磁石の間の密着力を向上させる。(3) のプラスト材としては通常のセラミックス、ガラス、プラスチック等を用いることができ、吐出圧力2~3kgf/cm<sup>2</sup>にて処理すればよい。ショットブラストは磁石表面の酸化皮膜を乾式で除去でき、やはり密着性を上げる効果がある。

【0023】前処理に続いて、金属微粉末と上記酸化物の分散水溶液に永久磁石を浸漬、又は該水溶液を永久磁石に塗布する。浸漬又は塗布後、加熱処理を行うが、温度は300℃以上350℃未満にて30分以上維持することが望ましい。300℃未満では成膜が不十分で密着力も耐食性も悪くなるおそれがある。また、350℃以上にすると、下地の磁石がダメージを受け、磁気特性劣化の原因になり得る。

【0024】本発明における皮膜の形成にあたっては、

繰り返して重ね塗りと加熱処理を行ってもよい。本発明における皮膜は、金属微粉末、特にフレーク状微粉末が不定形酸化物により結合された構造となる。これが高い耐食性を示す理由は定かではないが、微粉末がフレーク状である場合、これが素地に概ね平行にそり、よく磁石を被覆し、遮蔽効果を持つものと考えられる。また、フレーク状微粉末として永久磁石より卑な電位を持つ金属あるいは合金を用いたときは、これらが先に酸化され、下地の磁石の酸化を抑制する効果があると考えられる。また、この皮膜は無機物であるため、有機皮膜に比べて耐熱性が高いという特徴も有する。

【0025】このように得られた本発明の皮膜の平均厚さは1~40μmの範囲にあることが望ましい。1μm未満では耐食性が不足する場合があります。40μmを超えると、密着力低下や層間剥離を起こし易くなる場合が生じる。更に、皮膜を厚くすると、外観形状が同一であっても、使用できるR-Fe-B系永久磁石の体積が小さくなるため、磁石使用上も好ましくない。

【0026】

【実施例】以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0027】まず、下記方法により希土類永久磁石を製造した。Ar雰囲気の高周波溶解により、重量比で28Nd-69.8Fe-1Co-1B-0.2Alなる組成の鋳塊を作製し、Ar雰囲気下で1,070℃にて20時間溶体化処理した。これを合金1とする。次に、同じく重量比で47Nd-13Dy-18.3Fe-20Co-0.5B-1Cu-0.2Alなる組成の鋳塊をAr雰囲気の高周波溶解にて作製した。これを合金2とする。合金1と合金2のインゴットをそれぞれ別に窒素雰囲気下にてジョウクラッシャーで粗粉碎し、続いて合金1の粗粉93wt%に合金2の粗粉7wt%を秤量して、窒素置換したVブレンダーにて30分混合した。この混合粗粉を、更に窒素ガス下にてジェットミルで微粉碎し、平均粒径が3μmの微粉末を得た。この微粉末を、15kOe磁界が印加された金型内に充填し、1.0t/cm<sup>2</sup>の圧力でプレス成形した。この成形体はAr雰囲気下にて1,070℃で2時間焼結し、更に530℃で1時間時効処理を施して永久磁石とした。得られた永久磁石から径21mm×厚み10mm寸法の磁石片を切り出し、バレル研磨処理を行った後、超音波水洗を行い、これを磁石試験片とした。

【0028】この磁石の磁気特性をBHトレーサーで測定したところ、残留磁束密度Brが14.4T、保磁力iHcが1,110kA/m、最大エネルギー積が398kJ/m<sup>3</sup>であった。この磁石におけるDyの元素分布をEPMAにて調べたところ、主相の粒界付近にDyの分布が多く存在し、主相の中央にはDyの分布が少なかった。

【0029】この磁石に含まれる各種不純物元素、具体的にはC、N、O、H、P、S等の重量を、不活性ガス融解赤外吸収法、不活性ガス融解熱伝導度測定法、燃焼赤外吸収法等を用いて測定したところ、その総和は0.5wt%であった。焼結体密度は7.55g/ccであった。JIS-R-1601に準じた3点曲げ法にて抗折力を測定したところ、240MPaであった。ビッカース硬度計を用いて9.807Nの荷重にてビッカース硬さを測定したところ、600であった。

【0030】次に、皮膜形成のための処理液として、フレーク状アルミニウム粉末2wt%、フレーク状亜鉛粉末20wt%（共に平均長径3μm、平均厚さ0.2μm）、無水クロム酸4wt%が含まれた分散水溶液を準備した。前記磁石試験片表面に表1に示した前処理を行い、この分散水溶液に前記試験片を浸漬した後、10μmの膜厚になるように回転数を調整したスピコートで余滴を除去し、熱風乾燥炉で330℃にて30分加熱して前記皮膜を形成した。前処理の詳細は次の通りである。

#### 酸洗浄

組成：硝酸10%（v/v）、硫酸5%（v/v）  
50℃にて30分間浸漬

#### アルカリ洗浄

組成：水酸化ナトリウム10g/L、メタケイ酸ナトリウム3g/L、燐酸三ナトリウム10g/L、炭酸ナトリウム\*

\*リウム8g/L、界面活性剤2g/L

40℃にて2分間浸漬

#### ショットブラスト

#220の酸化アルミニウムを用い、吐出圧力2kgf/cm<sup>2</sup>にて処理

【0031】次いで、得られた皮膜に対して下記方法で基盤目密着性試験を行った。

#### 基盤目密着性試験

(1) JIS-K-5400基盤目試験に準ずる。カッターナイフで皮膜に1mmのマス100個ができるように基盤目状の切り傷を入れた後、セロファンテープを強く押しつけ、45度の角度に強く引いて剥がし、残った基盤目の数で密着性を評価する。

(2) 皮膜を形成した磁石に120℃、2気圧、200時間のプレッシャークーカ試験を施し、この試験後磁石に対して基盤目密着性試験を行った。試験内容はJIS-K-5400基盤目試験に準じ、カッターナイフで皮膜に1mmのマス100個ができるように基盤目状の切り傷を入れた後、セロファンテープを強く押しつけ、45度の角度に強く引いて剥がし、残った基盤目の数で密着性を評価した。前処理をしなかった比較例1と併せて表1に結果を示す。前処理を行うことにより、更に密着力が向上していることがわかる。

【0032】

【表1】

	前処理	(1)基盤目密着性試験	(2)プレッシャークーカ試験後 基盤目密着性試験
実施例1	酸洗浄+水洗+超音波洗浄	100/100	100/100
実施例2	アルカリ洗浄+水洗	100/100	100/100
実施例3	ショットブラスト	100/100	100/100
比較例1	なし	100/100	80/100

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、高性能希土類永久磁石の表面に、好ましくは前処理を施した後、Al、Mg、Ca、Zn、Si、Mn及びこれらの合金の中から選ばれる少なくとも一種の金属の微粉末と、Si、Mn、Z

n、Mo、Cr、Pから選ばれる少なくとも一種以上の元素の酸化物を複合して形成される皮膜を密着性よく付与することにより、耐食性高性能希土類永久磁石を安価に提供することができ、産業上その利用価値は極めて高い。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4K026 AA01 AA02 AA21 BA03 BA06  
BA08 BB08 CA18 CA21 CA23  
CA29 CA41 DA16 EA02 EA07  
EA08  
5E040 AA04 AA19 BC01 CA01 HB06  
HB11 HB14 HB15 NN01 NN05  
5E062 CC03 CD04 CE04 CF01 CG02  
CG05 CG07